

Abstract (Basic): JP 9118812 A

Resin composition(s) (I) comprising (A) and (B) and having multi-layered surface having 1 micrometer or more thickness composed of (A) layer(s) 100 nm or less in thickness and (B) layer(s) 100 nm or less in thickness is claimed. (A) is thermoplastic norbornene resin(s) (100 parts weight) (B) is hydrogenated styrene block copolymer resin(s) (1-60 parts weight). Moulded articles prepared from (I) also are claimed.

USE - (I) is used as moulding material for preparation of various containers, medical instruments, tubes, pipes, artificial organs, exterior automotive trims, interior trims, various conductive films, housings etc, and useful as optical material, electric insulating material, circuit substrate, semiconductor device sealant etc.

ADVANTAGE - (A) and (B) adhere to each other tightly, (I) shows good mechanical properties, impact resistance and small coefficient of linear expansion. (I) gives moulded articles having good appearance with pearl lustre and impact resistance.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118812

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y		C 0 8 L 65/00	L N Y
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	B
			27/28	
C 0 8 L 53/02	L L Z		C 0 8 L 53/02	L L Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-299147

(22)出願日 平成7年(1995)10月24日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 谷所 始

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 甲嶋 裕二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 小原 被二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物、及びそれから成る成形品

(57)【要約】

【課題】 従来の熱可塑性ノルボルネン系樹脂よりも耐衝撃性に優れた成形品が製造できる熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形材料を得る。なお、得られた成形品は、パール光沢を有し、外観性に優れる。

【解決手段】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂（例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロフルオレンの開環重合体水素添加物）100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体1〜60重量部を配合し、十分に混練することにより、固形化した状態で、表面から少なくとも深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成している樹脂組成物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体を1～60重量部配合し、表面から少なくとも深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成していることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物を溶融成形した成形品。

【請求項3】 表面から少なくとも深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成している請求項2記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、パール光沢を有し、耐衝撃性に優れた熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、その透明性、機械的特性、耐候性などの特性を活かし、様々な分野で使用されている。

【0003】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、用途によっては樹脂の耐衝撃性が不十分な場合があり、ゴム質重合体を添加して、耐衝撃性を改良した樹脂組成物が用いることが提案されている。例えば、特開平2-102256号公報では、樹脂100重量部に対し、5～100重量%までゴム質重合体を添加した組成物が提案されている。しかし、技術の進歩に伴い、より耐衝撃性に優れた樹脂、または樹脂組成物が求められていた。

【0004】熱可塑性ノルボルネン系樹脂にゴム質重合体を添加した組成物で、樹脂マトリックス中でゴム質重合体が特定構造をとり、耐衝撃性が改良されるとともに、単に添加したものとは異なる性能を持たせたものとして、ゴム質重合体が微小なマイクロドメインを形成させた樹脂組成物も知られている（特開平5-247324号公報）。この組成物は、透明性を有し、スチーム処理をしても白濁しない。しかし、透明性は用途によっては不要であり、より耐衝撃性を改良することが求められる場合があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、より高い耐衝撃性を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を得ることにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力の結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に特定の重合体を配合すると、特定構造をとらせることができ、その構造では高い耐衝撃性を有し、表面にパール光沢を有する成

形品が得られることを見い出し、本発明を完成させるにいたった。かくして本発明によれば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体を1～60重量部配合し、表面から少なくとも深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成していることを特徴とする樹脂組成物、および該樹脂組成物を溶融成形した成形品が提供される。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

（熱可塑性ノルボルネン系樹脂）熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平1-168725号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0008】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の炭素、水素以外の元素を含有する基の置換体（以下、極性基という）、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1，4：5，8-ジメタノ-2，3-シクロペンタジエノ-1，2，3，4，4a，5，8，8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、1，4：5，10：6，9-トリメタノ-2，3-シクロペンタジエノ-1，2，3，4，4a，5，5a，6，9，9a，10，10a-ドデカヒドロアントラセン等；シクロペンタジエンがディールス・アルダー反応によって多量化した多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2，3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、

その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等；等が挙げられる。

【0009】本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒によるGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）法で測定したポリスチレン換算値で、10,000以上、好ましくは15,000以上、より好ましくは20,000以上、200,000以下、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下のものである。分子量が小さすぎると機械的強度が低く、大きすぎると成形が困難になる。なお、ノルボルネン系単量体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有する場合は、水素添加することにより、主鎖構造を飽和させることが好ましい。水素添加する場合は、主鎖構造の水素添加率が、90%以上にすることが好ましく、95%以上にすることがより好ましく、99%以上にすることが特に好ましい。水素添加率が低く、主鎖構造中の不飽和結合が多いと、耐熱劣化性等に劣り、長期間の安定した使用が困難となる場合があり、また、樹脂組成物が、本発明の樹脂組成物の特徴である表面の多層構造をとりにくい。

【0010】本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂中の炭素および水素以外の元素の割合が少ないほど、水素添加スチレン系ブロック共重合体が特定の構造を取り易いため、重合に供する単量体中、炭素および水素以外の元素を有する単量体の割合を好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下にする。最も好ましいものは、炭素および水素以外の元素を有していない熱可塑性ノルボルネン系樹脂である。また、同様に、開環重合体またはその水素添加物が好ましく、特に開環重合体水素添加物が好ましい。

【0011】また、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度（以下、 $T_g$ という）は、110℃以上のものが好ましく、120℃以上のものがより好ましく、130℃以上のものが特に好ましい。 $T_g$ が低すぎると耐熱性が低下する。

【0012】なお、用途に応じて熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、本発明の組成物の特性を失わない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。例えば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の場合、フェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系等の紫外線安定剤；アミン系等の帯電防止剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル等の滑剤；等の各種添加剤を添加してもよい。また、用途に応じて本発明の組成物

の特性を失わない範囲で、エチレン系重合体などの樹脂やゴム質重合体を添加してもよい。

【0013】（水素添加スチレン系ブロック共重合体）本発明で用いる水素添加スチレン系ブロック共重合体は、少なくとも1点は40℃以下のガラス転移温度を有しているものである。

【0014】スチレン系ブロック共重合体としては、スチレン単位とジエン単位からなるもので、スチレン・ブタジエン-ブロック共重合体、スチレン・イソブレン-ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン-ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン-ブロック共重合体などのブロック共重合体が例示され、本発明で用いる水素添加スチレン系ブロック共重合体は、これらに水素添加したものである。スチレン系ブロック共重合体構造中のポリスチレン-ブロックは、1重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、かつ70重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。スチレン含量が高すぎると耐衝撃性などに劣り、低すぎると多層構造が得られない。

【0015】本発明で用いる水素添加スチレン系ブロック共重合体は、スチレン系ブロック共重合体を結合したジエン単位中の二重結合の水素添加率が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上に水素添加したものである。水素添加率が高いほど、本発明の組成物を成形した際に特定構造をとりやすい。また、水素添加したスチレン・イソブレン-ブロック共重合体（いわゆるスチレン・エチレン・プロピレン-ブロック共重合体）、水素添加したスチレン・イソブレン・スチレン-ブロック共重合体（いわゆるスチレン・エチレン・プロピレン・スチレン-ブロック共重合体）が熱可塑性ノルボルネン系樹脂中で特定構造をとりやすく、好ましい。

【0016】また、本発明で用いる水素添加スチレン系ブロック共重合体は、数平均分子量が10,000以上、好ましくは15,000以上、より好ましくは20,000以上、かつ400,000以下、好ましくは300,000以下、より好ましくは200,000以下のものである。分子量が小さすぎると強度に劣り、大きすぎると熔融し難く、本発明の組成物が特定構造をとりにくい。

【0017】（組成物）本発明の組成物は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体を1重量部以上、好ましくは3重量部以上、より好ましくは5重量部以上、かつ60重量部以下、好ましくは50重量部以下、より好ましくは40重量部以下配合したものである。配合量が少なすぎると本発明の効果が充分に発揮できず、多すぎると特定構造をとりにくく、効果が発現しにくい。

【0018】本発明の組成物を得るには、二軸押出機な

どを用いて樹脂温度160℃以上、好ましくは170℃以上、より好ましくは180℃以上、かつ260℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下で十分に混練すればよい。混練温度が高すぎても、低すぎても成形品表面の特定構造が得られない。なお、混練温度が低いと、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の種類によっては溶融しない場合もあり、高すぎると熱劣化する場合もある。また、混練が不十分な場合は、特定構造を採らないので、予め、様々な条件で混練し、特定構造をとる条件で混練するようにする。

【0019】混練した組成物は、ペレットなどの状態となり、固体であるが、固体表面部分に厚さが100nm以下の熱可塑性ノルボルネン系樹脂層と厚さが100nm以下の水素添加スチレン系ブロック共重合体層とが交互に多層構造を形成するという特定構造をとる。表面部分とは、表面から少なくとも深さ1μmまでの部分、好ましくは少なくとも深さ5μmまでの部分、より好ましくは少なくとも深さ10μmまでの部分をいう。熱可塑性ノルボルネン系樹脂層の厚さは好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、特に好ましくは15nm以上、かつ100nm以下、好ましくは75nm以下、より好ましくは50nm以下であり、水素添加スチレン系ブロック共重合体層の厚さも、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、特に好ましくは15nm以上、かつ100nm以下、好ましくは75nm以下、より好ましくは50nm以下である。

【0020】特定構造を有する表面部分が薄すぎると、パール光沢を発現せず、水素添加スチレン系ブロック共重合体無添加のものよりは耐衝撃性が向上するが不十分な場合があり、厚すぎると耐衝撃性が低下する。熱可塑性ノルボルネン系樹脂層が薄すぎると、パール光沢を発現せず、耐熱性に劣り、厚すぎると成形品が表面剥離を生じる。ブロック共重合体層が薄すぎるとパール光沢を発現せず、水素添加スチレン系ブロック共重合体無添加のものよりは耐衝撃性が向上するが不十分な場合があり、厚すぎると機械的特性が低下する。

【0021】なお、通常、表面から100μm以上離れた部分では、水素添加スチレン系ブロック共重合体が粒径0.1μm以上、好ましくは0.2μm以上、かつ5μm以下、好ましくは4μm以下、より好ましくは3μm以下の粒子として熱可塑性ノルボルネン系樹脂マトリックス中に分散している。

【0022】(成形)本発明においては、本発明の樹脂組成物を溶融して成形する。成形方法は、一般の熱可塑性樹脂を溶融して成形する方法、例えば、射出成形、押出成形、射出圧縮成形、ガスアシスト成形などが例示され、さらに、溶融成形して成形したシートを真空成形する方法なども含まれる。

【0023】また、溶融温度は、230℃以上、好ましくは240℃以上、より好ましくは250℃以上、かつ

350℃以下、好ましくは340℃以下、より好ましくは330℃以下である。高すぎても、低すぎても、表面に特定構造を有さない。

【0024】(成形品)本発明の樹脂組成物の成形品は、ペレットやセメントなどの状態の本発明の樹脂組成物と同様に表面部分に多層構造を有し、外観はパール光沢を有し、熱変形温度が120℃以上であり、IZOD衝撃値が5kgcm/cm以上の耐衝撃性を有する。

【0025】(用途)本発明の樹脂組成物は、各種成形品として透明性などが要求されず、耐衝撃性、外観性などが要求される分野において成形材料として有用である。例えば、薬品容器用キャップ、採血管、検体容器など、医療器具(注射器など)、医療器具などの滅菌容器(メス用、鉗子用、ガーゼ用、コンタクトレンズ用など)、実験・分析器具(ピーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管など)、医療用光学部品(医療検査用プラスチックレンズなど)、配管材料(医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブなど)、人工臓器やその部品(歯床、人工心臓、人造歯根など)などの医療用器材；処理用または移送用容器(タンク、トレイ、キャリア、ケースなど)、保護材(キャリアテープ、セパレーション・フィルムなど)、配管類(パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプなど)、液体用容器類(サンプリング容器、ボトル、アンプルバッグなど)の電子部品処理用器材；被覆材(電線用、ケーブル用など)、民生用・産業用電子機器筐体(複写機、コンピューター、プリンター、テレビ、ビデオデッキ、ビデオカメラなど)、構造部材(パラボラアンテナ構造部材、フラットアンテナ構造部材、レーダードーム構造部材など)などの電気絶縁材料；一般回路基板(硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板など)、高周波回路基板(衛星通信機器用回路基板など)などの回路基板；半導体封止材(トランジスタ封止材、IC封止材、LSI封止材など)、電気・電子部品の封止材(モーター封止材、コンデンサー封止材、スイッチ封止材、センサー封止材など)の封止材；などが挙げられる。

【0026】(態様)本発明の態様としては、(1)熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体を1~60重量部配合し、表面から深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成していることを特徴とする樹脂組成物、

(2)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、重合に供する単量体の内、炭素と水素以外の元素を含む単量体が10重量%以下のものである(1)記載の樹脂組成物、

(3)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合体、またはその水素添加物である

(1)~(2)記載の樹脂組成物、(4)熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合

体水素添加物である(3)記載に樹脂組成物、(5)ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物が水素添加率90%以上のものである(4)記載の樹脂組成物、

(6) 水素添加スチレン系ブロック共重合体が、水素添加したスチレン・イソブレン・ブロック共重合体、または水素添加したスチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体である(1)～(5)記載の樹脂組成物、(7) 水素添加スチレン系ブロック共重合体が、少なくとも1点は40℃以下のガラス転移温度を有しているものである(1)～(6)記載の樹脂組成物、

(8) 水素添加スチレン系ブロック共重合体が、スチレン・ブロックの含有量が1～70重量%であるスチレン系ブロック共重合体を水素添加したものである(1)～(7)記載の樹脂組成物、(9) 水素添加スチレン系ブロック共重合体が、スチレン系ブロック共重合体を水素添加率80%以上に水素添加したものである(1)～(8)記載の樹脂組成物、(10) 水素添加スチレン系ブロック共重合体が、数平均分子量10,000～400,000のものである(1)～(9)記載の樹脂組成物、(11) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対し、水素添加スチレン系ブロック共重合体を1～60重量部配合したものである(1)から(10)記載の樹脂組成物、(12) 樹脂温度160～260℃で、熱可塑性ノルボルネン系樹脂と水素添加スチレン系ブロック共重合体を混練したものである(1)～(11)記載の樹脂組成物、(13) 表面から100μm以上離れた部分において、水素添加スチレン系ブロック共重合体が粒径0.1～5μmの粒子として熱可塑性ノルボルネン系樹脂マトリックス中に分散している(1)～(12)記載の樹脂組成物、(14) (1)～(13)記載の樹脂組成物を熔融成形した成形品、(15)

表面から深さ1μmまでの部分が厚さ100nm以下の樹脂層と厚さ100nm以下の共重合体層から成る多層構造を構成している(14)記載の成形品、などが挙げられる。

【0027】以下に参考例、実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【0028】実施例1

ノルボルネン系開環重合体水素添加物(日本ゼオン製、ZEONEX 280、T<sub>g</sub>約140℃、熱変形温度123℃、数平均分子量約28,000、水素添加率99%以上)100重量部、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン・ブロック共重合体(クラレ製、セプトン2023、数平均分子量60,000、スチレン・ブロック含量13重量%、水素添加率99%以上、40℃以下のガラス転移温度を少なくとも1点有している)10重量部を配合し、二軸押出機を用いて樹脂温度200℃で十分に混練し、ペレタイザーでペレットにした。このペレットは、パール光沢を有していた。また、この樹脂組成物の熱変形温度は123℃であった。

【0029】このペレットを樹脂温度280℃で射出成形し、JIS K 7113の1号型試験片を得、引張強度を測定、同様にJIS K 7110の2号試験片を得、IZOD衝撃値を測定した。引張強度は550kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は25kgcm/cmであった。試験片はいずれもパール光沢を有していた。

【0030】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ10μmまでの部分は厚さ30～50nmのノルボルネン系樹脂層と厚さ30～50nmの共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ0.5mmの部分では粒径0.3～1.5μm程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0031】実施例2

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン・ブロック共重合体量を15重量部にする以外は実施例1と同様にして熱変形温度122℃の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、パール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は520kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は30kgcm/cmであり、試験片はパール光沢を有していた。

【0032】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ10μmまでの部分は厚さ35～50nmのノルボルネン系樹脂層と厚さ35～50nmの共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ0.5mmの部分では粒径0.5～2.0μm程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0033】実施例3

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン・ブロック共重合体の代わりにスチレン・エチレン・プロピレン・ブロック共重合体10重量部を用いる以外は実施例1と同様にして熱変形温度122℃の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、パール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は530kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は12kgcm/cmであり、試験片はパール光沢を有していた。

【0034】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ10μmまでの部分は厚さ40～70nmのノルボルネン系樹脂層と厚さ40～70nmの共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ0.5mmの部分では粒径1.0～2.0μm程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0035】実施例4

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン・ブロック共重合体の代わりにスチレン・エチレン・プロピレン・ブロック共重合体15重量部を用いる以外は実施例1と同様にして熱変形温度121℃の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、パール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は500kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は19kgcm/cmであり、試験片はパール光沢を有していた。

ル光沢を有していた。

【0036】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ $10\mu\text{m}$ までの部分は厚さ $50\sim 70\text{nm}$ のノルボルネン系樹脂層と厚さ $50\sim 70\text{nm}$ の共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ $0.5\text{mm}$ の部分では粒径 $1\sim 2.5\mu\text{m}$ の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0037】比較例1

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン-ブロック共重合体の代わりに、スチレン・イソブレン・スチレン-ブロック共重合体（クラレ製、セプトン1001、数平均分子量80,000、スチレン-ブロック含量35重量%、 $40^\circ\text{C}$ 以下のガラス転移温度を少なくとも1点有している）10重量部を配合する以外ほかは、実施例1と同様にして熱変形温度 $117^\circ\text{C}$ の樹脂組成物を得、ペレット化した。パール光沢は認められなかった。同様に測定した引張強度は $405\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ノッチ付IZOD衝撃値は $23\text{kgcm}/\text{cm}$ であり、試験片にもパール光沢は認められなかった。

【0038】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ $10\mu\text{m}$ の部分でも多層構造は認められず、深さ $0.5\text{mm}$ の部分と同様に粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0039】比較例2

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン-ブロック共重合体の代わりに、スチレン・イソブレン・スチレン-ブロック共重合体（クラレ製、セプトン1001）15重量部を配合する以外ほかは、実施例1と同様にして熱変形温度 $117^\circ\text{C}$ の樹脂組成物を得、ペレット化した。パール光沢は認められなかった。同様に測定した引張強度は $390\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ノッチ付IZOD衝撃値は $26\text{kgcm}/\text{cm}$ であり、試験片にもパール光沢は認められなかった。

【0040】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ $10\mu\text{m}$ の部分でも多層構造は認められず、深さ $0.5\text{mm}$ の部分と同様に粒径 $5\sim 15\mu\text{m}$ 程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0041】比較例3

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン-ブロック共重合体の代わりに、エチレン・プロピレン-ゴム（三井石油化学製、ミラストマー7030N、数平均分子量20,000、 $40^\circ\text{C}$ 以下のガラス転移温度を少なくとも1点有している）10重量部を配合する以外ほかは、実施例1と同様にして熱変形温度 $113^\circ\text{C}$ の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、弱いパール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は $380\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ノッチ付IZOD衝撃値は $4\text{kgcm}/\text{cm}$ であり、試験片は弱いパール光沢を有していた。

【0042】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ $1\mu\text{m}$ までの部分では、厚さ $200\text{nm}$ 程度の樹脂層と厚さ $200\text{nm}$ 程度の共重合体層が多層構造を構成していたが、深くなるにつれ、多層構造が乱れ、深さ $2\mu\text{m}$ の部分では、樹脂層が $300\text{nm}$ 以上になり、深さ $5\mu\text{m}$ の部分より内部では粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度のゴム粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0043】比較例4

スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン-ブロック共重合体の代わりに、エチレン・プロピレン-ゴム（三井石油化学製、ミラストマー7030N）15重量部を配合する以外ほかは、実施例1と同様にして熱変形温度 $110^\circ\text{C}$ の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、弱いパール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は $350\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ノッチ付IZOD衝撃値は $6\text{kgcm}/\text{cm}$ であり、試験片は弱いパール光沢を有していた。

【0044】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ $1\mu\text{m}$ までの部分では、厚さ $250\text{nm}$ 程度の樹脂層と厚さ $250\text{nm}$ 程度の共重合体層が多層構造を構成していたが、また、深さ $5\mu\text{m}$ の部分より内部では粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ 程度のゴム粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0045】比較例5

ZEONEX280のペレットを樹脂温度 $280^\circ\text{C}$ で射出成形して試験片を成形して測定したところ、引張強度は $640\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ノッチ付IZOD衝撃値は $3\text{kgcm}/\text{cm}$ であった。ペレット、試験片にはパール光沢は認められなかった。

#### 【0046】参考例1

窒素雰囲気下、脱水したトルエン690重量部に、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン300重量部、1-ヘキセン1.1重量部、塩化タングステンの0.3重量%トルエン溶液11重量部、テトラブチルスズ0.6重量部を加え、 $60^\circ\text{C}$ 、常圧にて1時間重合させた。トルエンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）より、得られたポリマーの数平均分子量（ $M_n$ ）は17,700、重量平均分子量（ $M_w$ ）は35,400、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は2.00であった。

【0047】この重合反応溶液240重量部にアルミナ担持ニッケル触媒（触媒1重量部中、ニッケル0.70重量部、酸化ニッケル0.2重量部、細孔容積 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、比表面積 $300\text{cm}^2/\text{cm}$ ）6重量部とイソプロピルアルコール5重量部を加え、オートクレーブ中で $230^\circ\text{C}$ 、 $45\text{kgf}/\text{cm}^2$ で5時間反応させた。

【0048】水素添加触媒を濾過して除去した水素添加反応溶液をアセトン250重量部とイソプロパノール250重量部の混合溶液に、攪拌しながら注いで、樹脂を

沈澱させ、濾別して回収した。さらにアセトン200重量部で洗浄した後、1mmHg以下に減圧した真空乾燥器中、100℃で24時間乾燥させた。収率は99%であった。<sup>1</sup>H-NMRによるポリマー主鎖の二重結合の水素添加率は99.9%以上、芳香環構造の水素添加率は99.8%であった。シクロヘキサンを溶剤に用いた高速液体クロマトグラフィー（ポリイソブレン換算）より、得られた水素添加物の数平均分子量（Mn）は22,600、重量平均分子量（Mw）は42,500、分子量分布（Mw/Mn）は1.88で、ガラス転移温度（Tg）は136℃、熱変形温度は125℃であった。

#### 【0049】実施例5

ZEONEX280の代わりに参考例1の樹脂を10重量部用いる以外は実施例1と同様にして熱変形温度124℃の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、パール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は600kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は17kgcm/cmであり、試験片はパール光沢を有していた。

【0050】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ10μmまでの部分は厚さ30～50nmのノルボルネン系樹脂層と厚さ30～50nmの共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ0.5mmの部分では粒径0.3～1.5μm程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0051】実施例6

ZEONEX280の代わりに参考例1の樹脂を15重量部用いる以外は実施例1と同様にして熱変形温度123℃の樹脂組成物を得、ペレット化したところ、パール光沢を有していた。同様に測定した引張強度は570kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は23kgcm/cmであり、試験片はパール光沢を有していた。

【0052】ペレット、および試験片を切断して観察したところ、表面から深さ10μmまでの部分は厚さ35～55nmのノルボルネン系樹脂層と厚さ35～55nmの共重合体層が多層構造を構成していた。また、深さ0.5mmの部分では粒径0.3～2μm程度の共重合体粒子が樹脂マトリックス中に分散していた。

#### 【0053】比較例6

参考例1で得た樹脂をペレタイザーでペレットとし、樹脂温度280℃で射出成形して試験片を成形して測定したところ、引張強度は650kgf/cm<sup>2</sup>、ノッチ付IZOD衝撃値は3kgcm/cmであった。ペレット、試験片にはパール光沢は認められなかった。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いて熔融成形した成形品は、パール光沢を有し、外観性に優れ、さらに耐衝撃性に優れた熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物に関する。